

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-221425

(P2004-221425A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int.Cl.⁷

F1

テーマコード (参考)

H01G 9/058

H01G 9/00

301A

2G060

C01B 31/02

C01B 31/02

101F

4G146

GO1N 27/22

GO1N 27/22

B

5H029

GO1N 27/30

GO1N 27/22

C

5H050

H01G 9/00

GO1N 27/30

B

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-8690 (P2003-8690)

(22) 出願日

平成15年1月16日 (2003.1.16)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100092657

弁理士 寺崎 史朗

(74) 代理人 100108213

弁理士 阿部 豊隆

(72) 発明者 栗原 雅人

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

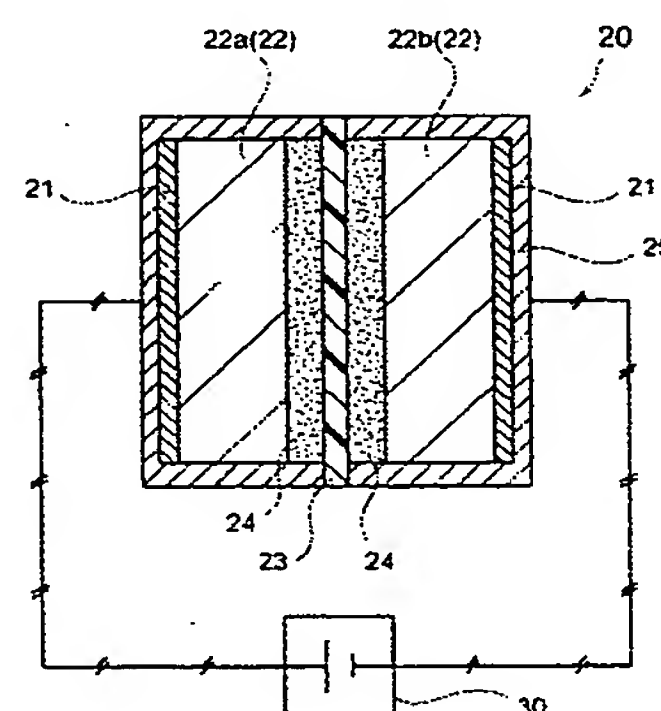
(54) 【発明の名称】 電極及びその製造方法、並びに、電気化学素子、電気化学キャパシタ、電池、及び電気化学センサ

(57) 【要約】

【課題】 コンパクト化を図りつつ、高容量化、高感度化といった電気化学素子の性能向上を十分に実現できる電極、電気化学素子等を提供する。

【解決手段】 電気化学キャパシタ20は、互いに対向するように配置されており、且つ、電源30に接続された電極支持板21、21のそれぞれに接合するように保持された電極22a及び電極22bから成る電極対22を備えるものである。この電極対22は、外装体25内に収容されており、両電極22a、22b間には、セパレータ23が配置されており、更に電解質24が充填されている。電極22a、22bは、ともに、アーク放電法等によって生成された合成炭素質からフラーレン類がフラーレン抽出によって除去された残材料（フラーレン残渣）を主成分として含むものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記（a）成分、（b）成分、及び（c）成分；

（a）成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

（b）成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

（c）成分：X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する電極。

10

【請求項2】

前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、ことを特徴とする請求項1記載の電極。

【請求項3】

前記導電性部材が、酸素原子を0.5～30質量％含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量％含むものである、請求項1又は2に記載の電極。

【請求項4】

フラーレン類を含む合成炭素質材料を生成させる第1の工程と、

前記合成炭素質材料から前記フラーレン類の少なくとも一部を除去して導電性部材としての残材料を得る第2の工程と、

前記残材料を集積せしめて電極の少なくとも一部を形成する第3の工程と、

を備える電極の製造方法。

20

【請求項5】

前記第1の工程においては、前記合成炭素質材料として、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法で生成されたものを用いる、ことを特徴とする請求項4記載の電極の製造方法。

【請求項6】

前記第3の工程においては、前記残材料として酸素原子を0.5～30質量％含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量％含むものを用いる、請求項4又は5に記載の電極の製造方法。

【請求項7】

下記（a）成分、（b）成分、及び（c）成分；

（a）成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

（b）成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

（c）成分：X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する電極を備える電気化学素子。

30

【請求項8】

前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、ことを特徴とする請求項7記載の電気化学素子。

40

【請求項9】

下記（a）成分、（b）成分、及び（c）成分；

（a）成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

（b）成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

（c）成分：X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

50

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する第1の電極と、

前記第1の電極に対向するように配置されており、且つ、該第1の電極と同一又は異なる材料で形成された第2の電極と、

前記第1の電極と前記第2の電極との間に配置された電解質と、
を備える電気化学キャパシタ。

【請求項10】

前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、ことを特徴とする請求項9記載の電気化学キャパシタ。

【請求項11】

下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a)成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

(b)成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c)成分：X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する負極と、

前記負極に対向するように配置された正極と、

前記負極と前記正極との間に収容された電解質と、

を備える二次電池。

【請求項12】

前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、ことを特徴とする請求項11記載の二次電池。

【請求項13】

下記(a)成分、(b)成分、及び(c)成分；

(a)成分：フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料、

(b)成分：少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物、

(c)成分：X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物、

のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有しており、且つ、表面又は表層部が修飾されて成る修飾電極を備える電気化学センサ。

【請求項14】

前記フラーレン類を含む合成炭素質材料は、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法により生成されたものである、ことを特徴とする請求項13記載の電気化学センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極及びその製造方法、並びに、電気化学素子、電気化学キャパシタ、二次電池、及び電気化学センサに関する。

【0002】

【従来の技術】

電気化学キャパシタ（電気二重層キャパシタ）、一次電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池、医療や化学・バイオ分析に用いられる電気化学センサ、等に用いられる電極として、黒鉛、活性炭、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、複合炭素体等の炭素質材料を用いたものが実用化されている。また、先端的な炭素質材料として、例えば、カーボンナノチューブやフラーレン類等が注目を浴びている（電気化学キャパシタの電極については例えば非特許文献1参照、二次電池の負極については例えば非特許文献2参照、電気化学センサ

10

20

30

40

50

の修飾電極については例えば特許文献1参照)。

【0003】

【非特許文献1】

B. E. Conway 著、直井勝彦、外8名監訳、「電気化学キャパシタ 基礎・材料・応用」、初版、株式会社エヌ・ティー・エス、2001年6月5日、p. 533-536

【非特許文献2】

特許庁ホームページ、技術分野別特許マップ、二次電池、第2章「技術開発の課題と展開」、2.2.1 炭素系負極、(3) 代表的特許リスト、[平成15年1月10日検索]、インターネット<URL: <http://www.jpo.go.jp/ryutu/map/denki15/2/2-2-1-g.htm>

10

【特許文献1】

特許第3207676号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、先に挙げた電気化学素子のうち電気化学キャパシタは、電気二重層容量、更に加えて電気化学反応に起因する擬似容量を利用したエネルギー貯蔵用のデバイスであり、その容量の観点から、電解コンデンサと電池との間に位置するものである。そして、近年、バックアップ用電源、燃料電池の補助電源、太陽電池に接続される蓄電素子、電力標準化素子等の広範な用途に利用されている。特に最近では、更なる小型化と共に、更なる高容量化及びエネルギー密度の向上が熱望されている。そのためには、電気二重層が形成される電極の比表面積を増大させる必要があり、ヤシ殻炭、フェノール炭、石油ピッチ等を賦活した活性炭が電極材料として広く用いられてきた。

20

【0005】

しかし、活性炭の比表面積を増大させることは既に限界にきており、ひいては活性炭電極を用いた電気化学キャパシタの高容量化も限界にきているものと考えられる。また、原料炭を賦活するには、ガス賦活法や薬品賦活法が用いられるが、この賦活工程は工程管理が煩雑且つ難しく、そればかりか、有害な副生ガスや使用済試薬が発生するといった不都合がある。

【0006】

そこで、ナノ構造材料である前述したカーボンナノチューブやフラーレン類等を電極材料として用いることも提案されている。これに対し、本発明者らに知見によれば、かかるナノ構造材料を単に用いたのみでは、比表面積に応じて想定される以上の高容量化を実現することは困難な傾向にあると共に、材料自体の合成収率が低く経済性の観点から現状での実用化は極めて困難な傾向にある。

30

【0007】

また、電気化学素子のうちリチウムイオン二次電池に代表される二次電池の基本特性としては、容量特性、「サイクル寿命、及び充放電特性が主として挙げられる。これらの特性は、正極活物質、それを備える正極、電解質等のみならず、負極の性状も密接に関連している。また、これらの特性は、炭素系負極のリチウム吸蔵サイト数、リチウム吸放出反応の可逆性、リチウム吸放出反応速度等に依存し、且つ、相互に関連する特性である。そこで、電池性能を更に向上させる観点から、これらの要因を改善すべく、負極炭素質材料の選択、結晶又は非晶構造の制御及び最適化が図られてきた。しかし、本発明者らの検討によれば、現状用いられている材料や提案されている材料を使用した場合、理論容量から想定される以上の高容量化を期待するのは困難であると考えられる。

40

【0008】

さらに、電気化学素子のうち炭素質電極を用いた電気化学センサは、一般に、その炭素質電極の表面又は表層部が例えば酸素原子、窒素原子、ハロゲン原子といった他の原子を含む官能基で修飾されており、生体試料、バイオ試料、化学試料、材料試料等の微量分析用センサ、温度センサ、ガスセンサ等に広く用いられている。近年、このような電気化学セ

50

ンサの極微量分析及び超高感度分析及びセンシングへの適用が加速されている。そのためには、感度、応答性、安定性ひいては精度等を格段に向上させるべく、官能基の修飾密度を更に増大させると共に、その制御を確実ならしめる必要がある。

【0009】

しかし、電気化学素子に用いられる炭素質電極は、通常、黒鉛系の炭素質材料や活性炭が主として用いられており、これらの材料は、上述したようにその比表面積の増大に限界があると推定され、もって官能基による修飾量の増大にも限界があると考えられる。また、修飾前の原材料に官能基が元来的に存在している可能性もあり、こうなると官能基による修飾密度の制御が困難となってしまう。

【0010】

さらに、電気化学処理、薬品処理、熱処理、研磨処理等の修飾方法を複数組み合わせる官能基の多様化及び修飾密度の向上を図ることも想到されるが、この場合、修飾工程が複雑化し、経済性も悪化してしまう。また、このように複数の手法で修飾を高度化しても、官能基が付与される母体マトリックスである炭素質材料は、上述の如く比表面積の増大に限界がある。よって、従来の炭素質電極を用いた電気化学センサをこれまで以上の高感度センシング等に適用した場合、十分な信頼性を確保し難いという問題が生じ得る。

【0011】

このように、上記いずれの電気化学素子においても、それに用いられる炭素質電極に起因して、各々の素子性能を十分に向上させることが困難な傾向にある。

【0012】

そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、コンパクト化を図りつつ、高容量化、高感度化といった電気化学素子の性能向上を十分に実現できる電極及びその製造方法、並びに、その電極を備える電気化学素子、具体的には、容量を格段に向上できる電気化学キャパシタ及び二次電池、超高感度センシングが可能な電気化学センサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明による電極は、上述したような電気化学素子に用いて極めて好適なものであり、以下の(a)～(c)成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材(材料)を有するものである。なお、ここで、「有する」とは、かかる導電性部材が他材料と混合、又は共に分散されている状態、及び、これにより他材料と一体に構成されている状態、さらに、かかる導電性部材が電極を構成する基体表面又は表層部の少なくとも一部、好ましくは全部に設けられている状態を含む。

【0014】

そして、(a)成分は、フラーレンの製造過程において生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料を示し、(b)成分は、少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物を示し、(c)成分は、X線回折スペクトルにおける 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化合物を示す。このフラーレン類を含む合成炭素材料は所定のアーク放電法、及び/又は所定の燃焼法により生成されていることが好ましい。また、具体的には、導電性部材が、酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものであるとなお好適である。

【0015】

なお、本発明における「所定のアーク放電法」とは、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが封入され且つ一定圧力(好ましくは0.01～100kPa、より好ましくは1～40kPa)に保持されたチャンバ内に、主として炭素から成る電極対(例えば、グラファイト電極対)を一定間隔(好ましくは5～50mm、より好ましくは10～30mm)で設置し、この電極対に一定の直流又は交流電圧(好ましくは10～200V、より好ましくは20～100V)を印加して電極間にアーク放電を生ぜしめてフラーレン類を合成する

10

20

30

40

50

方法をいい、具体的には、例えばNature Vol. 347 P 354 1990年発行に記載の方法が挙げられる。

【0016】

また、本発明における「所定の燃焼法」とは、分子中に主として炭素原子及び水素原子を含む有機化合物（例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、ナフタレン、ヘキサン等）を不完全燃焼せしめてフラーレン類を合成する方法をいい、具体的には、例えばNature Vol. 352 P 139 1991年発行に記載の方法が挙げられる。

【0017】

なお、(a)成分において、合成炭素質材料を生成せしめる方法としては、所定のアーク放電法、又は所定の燃焼法の他に、レーザーアブレーション法、気相熱分解法、化学的気相堆積法、水熱法等の種々の方法を用いることも可能である。また、(a)成分の原料となる合成炭素質材料そのものも、(a)成分としての「残材料」を含むものであり、除去されるフラーレン類に匹敵する量、或いはそれ以上の量の「残材料」成分を含む場合には、本発明の導電性部材に該当する。

【0018】

さらに、本発明において「フラーレン類」(Fullerene)とは、以下のいずれかに該当するものを示す。

(1)球殻状又は閉塞された管状の炭素クラスターを骨格とする分子であり、20個以上の炭素原子を有しており各炭素原子が全て三配位である‘かご’型分子を示し（なお、これはIUPACの2002年勧告に準じた定義である。）、20個以上の偶数個の炭素原子から成り且つ12個の五角面と($n/2 - 10$ ；ただし、 n は炭素原子数)個の六角面を有する閉多面体‘かご’型分子（これはIUPAC (A Preliminary Survey, 1997)に準じた定義である。）を含む。

【0019】

(2)20個以上の炭素原子がそれぞれ隣接する3原子と結合して成る閉じた擬球構造を有する分子であり、各環の員数は特に制限されない（なお、これはCASにおける定義に準じた定義であり、いわゆる準(quasi-)フラーレンを含む。）

【0020】

また、本発明における「フラーレン類」には、完全に水素化された飽和フラーレン（例えばC₆₀H₆₀）すなわちフラーラン(Fullerane)、及び、ヘテロフラーレン、ノルフラーレン、ホモフラーレン、セコフラーレンといったフラーロイド(Fulleroid)が含まれるものとする。

【0021】

さらに、上記(b)成分の化合物は、フラーレンに対応して換言すれば非フラーレン化合物であり、また、かかる化合物は、少なくとも一つの水素原子が他の原子で置換されたもの(置換体)又は置換されていないもの(未置換体)のいずれであってもよい。またさらに、(c)成分における「 2θ が 30° 以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布」とは、ピークと判定できない例えば 2θ の範囲が概ね 5° 以上の範囲にわたって存在するブロードな分布であり、 2θ が 30° を超える領域のバックグラウンドよりも有意に大きな計数又は計数率を示す布であって、 2θ が 30° 以下の領域にピークが存在していてもよく、この場合、X線回折スペクトルは、そのピークに非ピーク状分布が重畳した形状を示す。

【0022】

このような本発明の電極においては、導電性部材が、従来の黒鉛や活性炭等の一般的な炭素質材料とは異なる分子構造を有する成分を主として含んでいるため、電極表面の近傍領域における微視的な電子・イオン挙動が、かかる一般的な炭素質材料を用いた電極とは全く異なる様相を呈するものと考えられる。つまり、マクロ孔、メソ孔、ミクロ孔、サブミクロ孔等の微細構造により表面積が拡大される活性炭に対し、フラーレン類を含む合成炭素質材料から得られる残材料成分((a)成分)は、閉殻分子であるフラーレン類や円筒状分子であるカーボンナノチューブの前駆体を主として含んでおり、その極微細ナノ構造

10

20

30

40

50

に起因して実質的な表面積が激増され得る。

【0023】

また、フラーレン類等の前駆体であることから、残材料成分の極微細構造はフラーレン類等と同等スケールで論じ得るが、残材料成分は、開放端を有する炭素クラスター成分、つまり開殻分子から成る炭素質化合物（（b）成分）を主として含む点でフラーレン類と異なる。よって、殻内への電子・イオン流入により、電気化学的作用における有効表面積が一層増大するものと推定される。

【0024】

ただし、後述するように、本発明の電極を電極対として用いた電気化学キャパシタは、従来の活性炭電極等の容量特性から類推される比表面積に応じた予想容量を有意に上回る質量容量をもつことが確認された。これは、比表面積の増大により単に非ファラデー過程に起因する電気二重層容量が増大するだけではなく、予測できない擬似容量の有意な増大が寄与しているものと推定される。

【0025】

その機序の詳細は未だ完全に解明されていないものの、擬似容量がファラデー過程に起因するものとすれば、本発明の電極を構成する導電性部材の成分に認められる上記極微細構造により、電極表面での反応度（例えば、電子移動度の変化による反応種の価数変化など）が増大する傾向にあり、電気化学キャパシタの全体容量に対して反応度の電位に対する微分成分（導関数）の寄与率が格別に高まるのと同等の作用が奏されることが要因の一つと推定される。ただし、作用はこれらに限定されない。

【0026】

また、同種の作用により、二次電池の負極に本発明を用いた場合にも、導電性部材が、リチウムの吸蔵に寄与するインターカレーション化合物としてのいわゆる負極活物質として機能し、電池容量の急増が図られ得ると推定される。すなわち、負極での反応種の変化（酸化種と還元種との可逆変換）率やインターカラントの占有率（含有割合）が有意に高まり得る。そうすると、上述したのと同様にして負極表面での反応度、ひいては電池の全体容量が格段に増大すると考えられる。ただし、作用はこれらに限定されない。

【0027】

一方、導電性部材がフラーレン類の前駆体成分を含むことから、黒鉛や活性炭等の炭素質材料に比して本来的に分子中の官能基が低減され得る。これは、電気化学センサの電極として極めて有利である。しかも、一般的な炭素質材料よりも、更にはフラーレン類に比しても、分子レベルでの実質的な比表面積の増大が図られるので、官能基修飾が施された場合、その修飾密度の増大、立体障害による官能基の相互作用の軽減といった作用が期待される。

【0028】

また、本発明による電極の製造方法は、本発明の電極を有効に製造するための方法であって、所定のアーク放電法、所定の燃焼法、又は所定のレーザーアブレーション法によりフラーレン類を含む合成炭素質材料を生成させる第1の工程と、合成炭素質材料からフラーレン類の少なくとも一部を除去して導電性部材としての残材料を得る第2の工程と、残材料を集積せしめて電極の少なくとも一部を形成する第3の工程とを備える。より具体的には、第3の工程において、前記残材料として酸素原子を0.5～30質量%含んでおり、且つ、水素原子を0.05～1質量%含むものを用いると好ましい。

【0029】

さらに、本発明による電気化学素子は、本発明の電極、すなわち、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材（材料）を有する電極を備えることを特徴とする。

【0030】

具体的には、本発明による電気化学素子は、本発明の電極、すなわち、上記の（a）～（c）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する第1の電極と、第1の電極に対向するように配置されており、且つ、第1の電極と同一又は

10

20

30

40

50

異なる材料（好ましくは同一の材料）で形成された第２の電極と、第１の電極と第２の電極との間に配置された電解質とを備える電気化学キャパシタである。

【００３１】

或いは、本発明による電気化学素子は、本発明の電極、すなわち、上記の（ａ）～（ｃ）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有する負極と、負極に対向するように配置された正極と、負極と正極との間に収容された電解質とを備えるリチウムイオン二次電池等の二次電池である。

【００３２】

さらに、本発明による電気化学素子は、本発明の電極、すなわち、上記の（ａ）～（ｃ）成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を有しており、且つ、表面又は表層部が修飾されて成る修飾電極を備える電気化学センサである。

【００３３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

【００３４】

図１は、本発明による電気化学キャパシタの好適な一実施形態を示す模式断面図であり、その電気化学キャパシタが電源に接続されている状態を示す図である。電気化学キャパシタ２０（電気化学素子）は、互いに対向するように配置されており、且つ、電源３０に接続された電極支持板２１、２１のそれぞれに接合するように保持された電極２２ａ（第１の電極）及び電極２２ｂ（第２の電極）から成る電極対２２を備えるものである。この電極対２２は、外装体２５内に収容されており、両電極２２ａ、２２ｂ間には、セパレータ２３が配置されており、更に電解質２４が充填されている。なお、同図においては、電解質２４中にセパレータ２３が配置される如く図示したが、電解液が含浸されたセパレータ２３が電極２２ａ、２２ｂに挟持されるように設けられていてもよい。

【００３５】

（外装体）

外装体２５としては、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、金属アルミニウム等から成る缶状体を用いることができ、また、金属箔と樹脂フィルムとの積層体（ラミネートフィルム）から成る袋状体としてもよい。このような袋状体を用いることにより、電気化学キャパシタ２０の薄型化及び軽量化を促進できると共に、外気や水分のバリア性が高められて特性劣化が十分に防止される。ラミネートフィルムとしては、例えば、金属箔と電源３０への導出端子間の絶縁を確保するため、アルミニウム等の金属箔の両面にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系の熱硬化性又は熱接着性樹脂層及びポリエステル系の耐熱性樹脂層等を積層して得られる積層体を好ましい例として挙げるができる。樹脂層の積層順は特に制限されない。

【００３６】

（電極支持板）

電極支持板２１、２１は、導電性を有する部材であれば特に制限されず、例えば、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、金属アルミニウム等の金属板や金属メッキした樹脂板等を適宜用いることができる。

【００３７】

（セパレータ）

セパレータ２３の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの貼合体が挙げられる。）、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等の熱可塑性フッ素系樹脂類、セルロース類等を含む材料で形成される多孔質膜を例示できる。セパレータ２３をシート形状とする場合には、ＪＩＳ－Ｐ８１１７に規定する方法で測定した通気度が５～２０００秒／１００ｃｃ程度、厚さが５～１００μｍ程

10

20

30

40

50

度の微多孔膜フィルム、織布、不織布等の形態が挙げられる。

【0038】

さらに、セパレータ23としてはシャットダウン機能を有するものであってもよい。こうすれば、何らかの事象により電気化学キャパシタ20に過充電、内部短絡、又は外部短絡が生じたり電池温度が急激に上昇したりした場合に、セパレータ23の空孔が閉塞することによる熱暴走を防止することができる。

【0039】

(電解質)

電解質24は、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 等の電解質物質が溶媒に溶解溶解されて成る電解液又はポリマー電解質が用いられ、固体状の電解質としてもよい。電解液の溶媒としては、導電性を付与する非水溶媒が好ましい。また、高い動作電圧でも分解を生じない非プロトン系の極性有機溶媒が望ましく、このような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、γ-ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等や、3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグリム等を挙げる
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

【0040】

これらのなかでは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネートが好ましく、特にPCを用いることがより好ましい。

【0041】

さらに、電解液には、必要に応じて添加物を加えられていてもよい。この添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネートや硫黄を含む有機化合物が挙げられる。

【0042】

また、ポリマー電解質としては、ゲル状ポリマー電解質や真性ポリマー電解質等が挙げられる。ここで、ゲル状ポリマー電解質とは、ポリマーを非水電解質で膨潤させることによりポリマー中に非水電解液を保持させた電解質である。また、真性ポリマー電解質とは、ポリマー中にリチウム塩を溶解させた電解質である。

【0043】

このようなポリマーとしては、例えば、ポリアクリルニトリル、ポリエチレングリコール、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレノキシドジアクリレート、エチレンオキシド等を含むアクリレートと多官能基のアクリレートとの共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等を用いることができる。

【0044】

(電極)

電極22a, 22bは、以下の(a)成分、(b)成分、及び(c)成分のうち少なくともいずれか一成分を主として含有して成る導電性部材を主成分とするものである。より具体的には、この導電性部材に、バインダー(結着剤)、必要に応じて導電助剤及び各種添加剤が混合され、成形加工されたものである。

【0045】

ここで、(a)成分は、所定のアーク放電法、所定の燃焼法、又は所定のレーザーアブレーション法により生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から該フラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料である。また、(b)成分は、少なくとも一つの五員環及び少なくとも一つの六員環を含んでおり且つ開放端を有する炭素クラスターで構成される分子骨格を有する化合物である。さらに、(c)成分は、X線回折スペクトルにおける2θが30°以下の領域において非晶質構造に由来する非ピーク状分布を有する炭素質化

合物である。

【0046】

また、導電性部材における酸素（O）原子の含有割合が、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%とされる。さらに、導電性部材における水素（H）原子の含有割合が、好ましくは0.05～1質量%、より好ましくは0.1～1質量%、一層好ましくは0.2～1質量%とされる。

【0047】

またさらに、上記の（a）成分として規定されるように、導電性部材は、フラーレン類を含む合成炭素質材料からフラーレン類の少なくとも一部が除去された残材料から成るものであり、フラーレン類が不可避免的に、例えば0.5ppm～10質量%、より好ましくは数ppm～5質量%程度の濃度で含まれていてもよい。

【0048】

この場合、フラーレン類を得るための合成炭素質材料中には、 C_{60} 、 C_{70} 、等の各種フラーレン類が含まれ得るが、その合成炭素質材料（回収スート；いわゆるフラーレン・スート）中の各種フラーレン類の組成比（例えば、 C_{60}/C_{70} 比）と、残材料中の各種フラーレン類の組成比とは、同一でも異なってもよい。より具体的には、導電性部材がフラーレン類を含む場合、その C_{60}/C_{70} 比は、好ましくは0.1～10、より好ましくは0.1～5、更に好ましくは0.1～3程度とされる。

【0049】

さらにまた、（a）成分の一種として、黒鉛（カーボンブラック）電極を使用したアーク放電法により生成されたフラーレン類を含む合成炭素質材料から得られた残材料を導電体に用いる場合、この残材料中には、アーク放電によって剥離された黒鉛電極の一部が混入することがある。こうなると、導電体のX線回折スペクトルにはこの黒鉛（グラファイト）結晶に起因するピークが観測されることが確認された。

【0050】

ただし、この場合、アーク放電用電極に用いた黒鉛及び上記残材料における微結晶炭素の層間距離（ d_{002} ）をX線回折法により求めたところ、残材料中の d_{002} は、黒鉛のそれに比して有意に大きい（例えば、0.340nm以上）ことが判明した。さらに、上記の場合に得られる残材料のタップ密度（かさ密度）は、フラーレン・スートに比して格段に小さい値を示した。一例を挙げると、残材料のタップ密度は、0.1～1g/cm³程度であり、通常の活性炭と同等又はそれ以下であるのに対し、フラーレン・スートのそれは0.035g/cm³程度であることが判明した。

【0051】

また、（a）成分を得るための合成炭素質材料を生成する方法、すなわち所定のアーク放電法、所定の燃焼法、及び所定のレーザーアブレーション法のなかでは、生成量が比較的多い観点より、所定のアーク放電法、及び所定の燃焼法が好ましく、上述したような黒鉛の混入が不都合であるときには、そのようなおそれがない所定の燃焼法がより好ましい。

【0052】

また、上記のバインダーとしては、特に制限はないが、例えば、フッ素系樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂のような熱可塑性エラストラマー系樹脂、又はフッ素ゴムのようなゴム系樹脂を用いることができる。

【0053】

より具体的には、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチレンゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、多硫化ゴム等が挙げられ、これらは単独で又は複数を混合して用いることができる。また、バインダーには、必要に応じて各種添加剤、例えばニトロセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を加えてもよい。

【0054】

また、導電助剤も特に制限はないが、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラ

ック、炭素繊維等の炭素繊維材料や、ニッケル、アルミニウム、銅、銀といった金属を用いることができる。これらのなかでは、化学的安定性の観点から黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等の炭素繊維材料がより好ましく、導電性が比較的高い観点からアセチレンブラックが特に好ましい。

【0055】

このように構成された電気化学キャパシタ20を製造する方法の手順の一例について説明する。導電性部材を製造する方法としてアーク放電法を用いた場合を例にとると、まず、ヘリウムガス又はアルゴンガスの供給系と高真空ポンプとが接続された略球形のチャンバに、棒状を成す二つの黒鉛電極を各一方端がチャンバ内部で対向するように設置し、チャンバを封止してからその内部を減圧する。この状態で黒鉛電極を予備加熱した後、チャンバ内にヘリウムガス又はアルゴンガスを充填する。その後、高圧直流電源に接続した黒鉛電極を軸回りに回転させながら高圧を印加し、電極間にアーク放電を生ぜしめ炭素蒸気を発生させる。所定時間アーク放電を行った後、チャンバの内壁に付着した‘すす’（回収スート；合成炭素質材料）を回収する（第1の工程）。

【0056】

次に、フラレン類を溶解可能な溶媒を収容した容器内に、回収スートを添加し、攪拌・混合した後、その混合液をフラレン抽出する。このとき用いる具体的な溶媒としては、フラレン類を溶解可能なものであれば特に制限されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルナフタレン、テトラリン、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、デカリン、テトラクロロエタン、二硫化炭素、2-メチルチオフェン等が挙げられ、これらのなかでは、トルエン等の炭化水素系溶媒が好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0057】

それから、フラレン残渣を回収し、水洗等により洗浄した後、減圧乾燥して本発明における残材料としてのフラレン残渣を得る（第2の工程）。なお、混合液のろ液には主としてフラレン類が含まれており、フラレン類の凝縮・精製用に別途回収する。

【0058】

或いは、回収スートを400℃以上の温度に加熱することにより、フラレン類を昇華させる（各フラレン類の昇華温度は約400℃）。こうして昇華したフラレン類をコールド・トラップ等で捕集・回収すると共に、その残渣が本発明における導電性部材としての残材料となる（第2の工程）。

【0059】

こうして得た導電性部材を、上述した導電助剤、バインダー、及び他の添加剤と適宜の比率で混練し、例えば加圧することにより電極22a、22bに要求される厚さのシート状に成形する。それから、このシート状部材を適宜の外形上に例えば打ち抜き等によって加工して電極22a、22bを得る（第3の工程）。このように第1～第3の工程から本発明による電極の製造方法が構成される。

【0060】

さらに、電解質24が含浸したセパレータ23を用いる場合を例にとると、上述した電極支持板21、21、適宜の電解質24を含浸させたセパレータ23、及び外装体25を用意し、電極支持板21、21の間に電極22a、22b、及びセパレータ23を配置させ、それらを外装体25内に一体に組み込んで電気化学キャパシタ20を得る。

【0061】

このように構成された電気化学キャパシタ20によれば、電極22a、22bに含まれる導電性部材が活物質（活性多孔性物質）として機能し、電極22a、22bの界面に電気二重層が形成される。これにより、電気化学キャパシタ20には、電気二重層容量に基づく電気容量が発現すると共に、電子移動反応に基づく一定の擬似容量が発現され、両容量で定まる全体容量が実現される。

10

20

30

40

50

【0062】

このとき、導電性部材が、従来の黒鉛や活性炭等の一般的な炭素質材料とは異なる分子構造つまりより微細なナノ構造を有するフラーレン類等の前駆体を含んでいるので、その極微細ナノ構造に起因して電極22a, 22bの実質的な表面積が激増され得る。また、かかる残材料成分は、開放端を有する炭素クラスター成分、つまり開殻分子から成る炭素質化合物を主として含むので、殻内への電子・イオン流入により、電極22a, 22b界面での電気化学的作用における有効表面積が一層増大し得る。

【0063】

したがって、このような電極22a, 22bを電極対22として備える電気化学キャパシタは、従来の活性炭電極等の容量特性から類推される比表面積に応じた予想容量を有意に上回る質量容量を発現することができる。これは、上述の如く、電極22a, 22bの比表面積の増大により単に非ファラデー過程に起因する電気二重層容量が増大するだけではなく、従来の傾向から予測される値を上回る擬似容量の有意な増大が関与しているものと推定される。ただし、作用機構はこれらに限定されない。

【0064】

また、フラーレン類等の抽出操作を経て得られる残材料が用いられるので、フラーレン類等を用いる場合に比して経済性を向上できる。さらに、活性炭を得るためのガス賦活処理や薬品賦活処理が不要なので、活性炭を使用する場合に比して、製造工程が簡略化され、さらに有害な副生ガスや使用済試薬の発生を抑えることができる。

【0065】

図2は、本発明によるリチウムイオン二次電池の好適な一実施形態の構成を示す模式断面図である。リチウムイオン二次電池1は、正極3、負極4（電極）、及びセパレータ7が積層或いは捲回されて成るものであり、それらが電解質8と共に外装体2内に装填された構成を有する。なお、リチウムイオン二次電池1は、積層型電池や円筒型電池等の種々の形状とすることが可能である。

【0066】

（外装体）

外装体2としては、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、金属アルミニウム等から成る缶状体を用いることができ、また、金属箔と樹脂フィルムとの積層体（ラミネートフィルム）から成る袋状体としてもよい。このような袋状体を用いることにより、リチウムイオン二次電池1の薄型化及び軽量化を促進できると共に、外気や水分のバリア性が高められて電池特性の劣化を防止できる。

【0067】

このようなラミネートフィルムとしては、例えば、金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、アルミニウム等の金属箔の両面にポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系の熱硬化性又は熱接着性樹脂層及びポリエステル系の耐熱性樹脂層等を積層して得られる積層体を好ましい例として挙げることができる。樹脂層の積層順は特に制限されない。

【0068】

また、このようなラミネートフィルムを用いることにより、熱接着時に高融点のポリエステル樹脂層が溶けずに残るため、導出端子と外装袋の金属箔との離間距離を確保し、十分な絶縁を確保することができる。この場合、より具体的には、ラミネートフィルムのポリエステル樹脂層の厚さが、5～100μm程度であると好ましい。

【0069】

（正極及び負極）

正極3及び負極4は、共にリチウムイオンを吸蔵及び放出する機能を発現するものであり、それぞれの電極活物質（それぞれ正極活物質及び負極活物質）とバインダー（結着剤）と、さらに必要に応じて導電助剤を含んでいる。

【0070】

正極活物質としては、リチウムイオン二次電池の正極に用いられる正極活物質であり、例

10

20

30

40

50

例えば、 LiCoO_2 が代表的なものとして挙げられ、本出願人の知見によれば、 Li 原子、 Mn 原子、 Ni 原子、 Co 原子、及び O 原子を含む複合酸化物がより好ましく、この四種の主金属元素を含む言わば四元金属酸化物（或いはリチウム三元系酸化物； Li 、 Mn 、 Ni 、 Co 、 O 。）を用いる場合には、実質的に岩塩型の結晶構造を有するものが好ましい。負極活物質（リチウムイオンの吸蔵に関与するという意味での活物質）としては、先述した電気化学キャパシタ 20 の電極 22a、22b に用いられる導電性部材が用いられる。

【0071】

これらの電極活物質の担持量は、リチウムイオン二次電池 1 のエネルギー密度が実用上十分に確保される量以上となるように、且つ、電池特性が不都合な程に劣化しない量以下となるように適宜設定される。また、正極 3 及び負極 4 の空孔率は、十分は薄型化を達成できる値以下となるように、且つ、各電極 3、4 の内部でリチウムイオンの拡散が不当に制限されない値以上となるように適宜設定される。すなわち、電極活物質の空孔率が、薄型化のために要求される電池厚みと電池特性を高く維持する観点とのバランスを考慮して設定されると好ましい。

【0072】

バインダーとしては、特に制限はないが、例えば、フッ素系樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂のような熱可塑性エラストマー系樹脂、又はフッ素ゴムのようなゴム系樹脂を用いることができる。より具体的には、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチレンゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンゴム（ SBR ）、多硫化ゴム等が挙げられ、これらは単独で又は複数を混合して用いることができる。また、バインダーには、必要に応じて各種添加剤、例えばニトロセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（ CMC ）等を加えてもよい。

【0073】

また、導電助剤も特に制限はないが、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等の炭素繊維材料や、ニッケル、アルミニウム、銅、銀といった金属を用いることができる。これらのなかでは、化学的安定性の観点から黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等の炭素繊維材料がより好ましく、導電性が比較的高い観点からアセチレンブラックが特に好ましい。

【0074】

なお、正極 3 と負極 4 とで同じバインダー及び導電助剤を用いてもよく、或いは、それぞれ異なるものを用いても構わない。また、電極組成としては、正極 3 では、質量比又は重量比で正極活物質：導電助剤：結着剤＝80～94：2～8：2～18 の範囲が好ましく、負極 4 では、質量比又は重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝70～97：0～25：3～10 の範囲が好ましい。

【0075】

さらに、正極 3 及び負極 4 は、それぞれ正極集電体 5 及び負極集電体 6 に一体化されている。またさらに、正極集電体 5 及び負極集電体 6 の材質と形状は、電極の極性、使用する形状、外装体（ケース）内への配置方法に応じて適宜選択することができるものの、正極集電体 5 の材質としてはアルミニウム材を用いることが好ましく、負極集電体 6 の材質としては、銅、ステンレス、又はニッケルを用いることが好ましい。

【0076】

（集電体）

両集電体 5、6 の好ましい形状としては、金属箔形状や金属メッシュ形状等を例示することができる。金属箔形状及び金属メッシュ形状とすれば、接触抵抗を十分に小さくすることができる。これらのなかでは、表面積が広く接触抵抗を更に低減可能な観点より、金属メッシュ形状がより好ましい。

【0077】

（セパレータ）

10

20

30

40

50

セパレータ 7 の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類の一種又は二種以上（二種以上の場合、二層以上のフィルムの貼合体が挙げられる。）、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等の熱可塑性フッ素系樹脂類、セルロース類等を含む材料で形成される多孔質膜を例示できる。セパレータ 7 をシート形状とする場合には、J I S - P 8 1 1 7 に規定する方法で測定した通気度が 5 ~ 2 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 程度、厚さが 5 ~ 1 0 0 μ m 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布等の形態が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

さらに、セパレータ 7 としてはシャットダウン機能を有するものが望ましい。こうすれば、何らかの事象によりリチウムイオン二次電池に過充電、内部短絡、又は外部短絡が生じたり電池温度が急激に上昇したりした場合に、セパレータ 7 の空孔が閉塞することによる電池の熱暴走を防止することができる。

【 0 0 7 9 】

（電解質）

電解質 8 は、リチウムイオン導電性物質であり、電解質塩としてのリチウム塩を溶解させた電解液又はポリマー電解質が用いられ、固体状の電解質としてもよい。

【 0 0 8 0 】

電解液の溶媒としては、リチウムとの化学反応性が乏しく、高分子固体電解質、電解質塩等との相溶性が良好でイオン導電性を付与する非水溶媒が好ましい。また、高い動作電圧でも分解を生じない非プロトン系の極性有機溶媒が望ましく、このような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（D M C）、ジエチルカーボネート（D E C）、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（T H F）、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1, 3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等の環式エーテル、 γ -ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン等や、3-メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグライム等を挙げることができる。

【 0 0 8 1 】

これらのなかでは、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ブチレンカーボネートが好ましく、特に E C 等の環状カーボネートを用いることがより好ましい。これらの環状カーボネートは、鎖状カーボネートに比して誘電率が高く且つ粘度が高い特性を有する。よって、電解液中に含まれる電解質塩であるリチウム塩の解離が促進されるので、この観点より環状カーボネートはリチウムイオン二次電池 1 の電解液溶媒として好適である。

【 0 0 8 2 】

ただし、溶媒中の環状カーボネートが過多となり電解液の粘度が増大し過ぎると、電解液中でのリチウムイオンの移動が過度に阻害されてしまい、電池の内部抵抗が顕著に増大してしまうことがある。これを有効に防止すべく、環状カーボネートに比して粘度及び誘電率が低い鎖状カーボネートを溶媒に混合すると好ましい。ところが、逆に電解液中の鎖状カーボネートが過多となると、溶媒の誘電率の低下が顕著となり、リチウム塩の電解液中での解離が進行し難くなってしまう。そこで、これらのバランスを考慮して、電解液中の環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物の比率を設定することが好ましい。

【 0 0 8 3 】

また、リチウムイオンの供給源となるリチウム塩（支持塩）としては、例えば LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等の塩が挙げられ、これらは単独で又は二種以上混合して用いることができる。これらのなかでも、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を用いると、高いイオン伝導度が実現されるので非常に好ましい。

10

20

30

40

【0084】

さらに、電解液には、必要に応じて添加物を加えられていてもよい。この添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネートや硫黄を含む有機化合物が挙げられ、これらが電解液に添加されると、電池の保存特性やサイクル特性が一層改善される効果が奏されるので非常に好ましい。

【0085】

また、電解質を電解液の状態（形態）ではなく、ポリマー電解質の形態で用いると、リチウムイオン二次電池1はポリマー二次電池として機能する。ポリマー電解質としては、ゲル状ポリマー電解質や真性ポリマー電解質等が挙げられる。ここで、ゲル状ポリマー電解質とは、ポリマーを非水電解質で膨潤させることによりポリマー中に非水電解液を保持させた電解質である。また、真性ポリマー電解質とは、ポリマー中にリチウム塩を溶解させた電解質である。

10

【0086】

このようなポリマーとしては、例えば、ポリアクリルニトリル、ポリエチレングリコール、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレノキシドジアクリレート、エチレンオキシド等を含むアクリレートと多官能基のアクリレートとの共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体等を用いることができる。

【0087】

（リチウムイオン二次電池の製造方法）

このような構成を有するリチウムイオン二次電池1を製造する方法の一例の要部について以下に説明する。ここでは、電解質として前述した非水電解液を使用する例を述べる。

20

【0088】

まず、正極3及び負極4を製作する。これらの電極3、4の製造方法は特に制限されないが、例えば以下の手順で製作すると好ましい。すなわち、それぞれの電極3、4に用いる上述した電極活物質と、必要に応じて上述の導電助剤とを、上述したバインダー溶液に分散して電極塗布液（組成物）を調製する。このとき、バインダー溶液の溶媒としては、バインダーを溶解可能な溶媒であればよく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等を用いることができる。

30

【0089】

また、バインダー溶液への電極活物質や導電助剤の分散方法は特に限定されず、一般的な混合分散方法が使用できる。例えば、ハイパーミキサ、ディゾルバ、ヘンシェルミキサ、プラネタリーミキサ、メディア型ミル、ホモミキサ等の混合分散装置を単独又は組み合わせて使用可能である。

【0090】

次に、こうして得られた電極塗布液を、正極集電体5又は負極集電体6上に塗布する。この際の塗布方法は特に限定されず、正極集電体5又は負極集電体6の材質又は形状によって適宜選択することができる。具体的には、例えばメタルマスク印刷法、静電塗布法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等を使用できる。

40

【0091】

その後、溶媒を蒸発させることにより、電極活物質及びバインダーが各々の集電体5、6上に塗布されて成る正極3及び負極4が得られる。溶媒蒸発後の組成物の塗布厚みは、正極3及び負極4共に50～400 μ m程度が好ましい。また、得られた電極の厚み調整が必要な場合には、平板プレスやカレンダーロール等を用いて圧延処理を行ってもよい。

【0092】

それから、以上のように正極集電体5上に形成した正極3と、負極集電体6上に形成した負極4と、セパレータ7とを組み合わせて電極群を構成する。電極群の構造は、所望の容量が得られる構造であれば適宜選択できる。また、これらを組み合わせる際には、図2に

50

示す如く、最終的に正極 3 と負極 4 との間をセパレータ 7 によって隔て電氣的に短絡しないよう電極群が構成されていればよい。

【0093】

例えば、正極 3、セパレータ 7、及び負極 4 を交互に重ね合わせてロール状に捲回してもよく、正極 3、セパレータ 7、及び負極 4 を交互に重ね合わせて適宜折り曲げてよく、或いは適当な大きさの正極 3、セパレータ 7、及び負極 4 を順次積層して板状に形成してもよい。

【0094】

次いで、こうして得た電極群を外装体 2 内に收容する。ここで、外装体 2 として先述したラミネートフィルムから成る袋状体とする場合には、まず、その構成要素を適宜積層してラミネートフィルムを形成する。次に、例えば、二枚のラミネートフィルムを重ね合せ、四辺のうち三辺の端部において熱接着性樹脂層を溶着等で相互に熱接着してシール部を形成して一辺が開口した袋状に形成することができる。或いは、一枚のラミネートフィルムを折り返して重ね合せ、両辺（二辺）の端部を同様に熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0095】

次に、電極群を収めた外装体 2 に、上述した電解液を所定量注入し、セパレータ 7 に含浸させる。このとき、電解液の一部は、正極 3 及び負極 4 にも含浸する。この電解液を注入し含浸させる際には、電池内部への水分の侵入を防ぐ必要がある。そのためには、例えば、不活性ガスによる置換雰囲気下で作業を行うと好ましい。これにより、大気中に含まれる水分や酸素ガスの電池内部への侵入を確実に防止できる。或いは、電解液の注液と含浸を真空槽内で行ってもよい。こうすれば、水分及び酸素ガスの除去のみならず、注液の際にガスが捲きこまれて発生し得る気泡（ボイド）をも同時に除去できる。そして、電解液の注液及び含浸を完了した後、外装体 2 の開口部分を封止することにより未充電状態のリチウムイオン二次電池 1 が得られる。

【0096】

さらに、こうして得た未充電状態のリチウムイオン二次電池 1 を予備充電した後、所定の条件で高温エージング処理する。具体的には、このリチウムイオン二次電池 1 について満充電容量（容量電荷）を予め求めておき、まず、未充電状態の同型のリチウムイオン二次電池 1 をその満充電容量の 50% 以上、最も望ましくは 100%（つまり満充電）の容量（充電率）となるように一旦予備充電する。

【0097】

その後、その予備充電されたりチウムイオン二次電池 1 を 45～90℃の高温条件下で高温エージングする。その温度の上限は特に規制されるものではないが、100℃以上とした場合には、高温エージング処理時間（プロセスタイム）にもよるものの、負極 4 側に形成される固体電解質界面（SEI）と電解液との反応が生じる等して電極 3、4 の物性や化学構造が変化し得るので、望ましくは 100℃以上の温度での加熱は避けるほうがよく、高温エージング温度の上限は、好ましくは 90℃とされる。

【0098】

また、高温エージング処理時間としては、4 時間以上が好ましく、特に 5 時間以上処理することが望ましい。さらに、エージングの温度に応じて高温エージング処理時間の上限が決まる。さらに、高温エージング処理時にガスが発生することがあるが、このようなガス発生が確認された場合、必要に応じてガス抜き作業を行ってもよい。このガス抜きは、リチウムイオン二次電池 1 の外装体 2 の一部を開孔することにより行うことができる。

【0099】

図 3 は、本発明によるリチウムイオン二次電池の他の実施形態の構成を模式的に示す斜視図である。同図に示すリチウムイオン二次電池ユニット（リチウムイオン二次電池）は、図 2 に示す上述したリチウムイオン二次電池 1 が複数機（同図においては二機）直列に接続されてユニット化されたものであり、高電圧化のための好ましい形態である。これらの

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池 1, 1 は、例えば、正極端子 9 と負極端子 10 と金属片 11 とが接続されることにより、直列接続が形成されている。なお、リチウムイオン二次電池 1 の形態又は形状によっては、複数のリチウムイオン二次電池 1 を積層してパッケージ化することにより、リチウムイオン二次電池ユニットを構成することもできる。

【0100】

このように構成されたりチウムイオン二次電池 1 及びそれを複数備えるリチウムイオン二次電池ユニットによれば、負極 4 に用いられる導電性部材が、リチウムの吸蔵に寄与するインターカレーション化合物としてのいわゆる負極活物質として機能し、電池容量の急増が図られる。このとき、負極での反応種の変化（酸化種と還元種との可逆変換）率やインターカレントの占有率（含有割合）が有意に高まるので、前述した電気化学キャパシタ 20 で奏される作用機構と同様にして負極表面での反応度、ひいては電池の全体容量が格段に増大すると考えられる。ただし、作用はこれらに限定されるものではない。

【0101】

また、フラーレン類等の抽出操作を経て得られる残材料が用いられるので、フラーレン類等を用いる場合に比して経済性を向上できる。さらに、活性炭を得るためのガス賦活処理や薬品賦活処理が不要なので、活性炭を使用する場合に比して、製造工程が簡略化され、さらに有害な副生ガスや使用済試薬の発生を抑えることができる。

【0102】

さらに、正極活物質として、Li 原子、Mn 原子、Ni 原子、Co 原子、及び O 原子を含む四元金属酸化物であり且つ実質的に岩塩型の結晶構造を有するものを用いると、リチウムイオン二次電池 1 の高容量を維持しつつ、その高温保存後の容量低下を十分に低減することができる。換言すれば、高温環境下での特性劣化が少なく、高容量を保ちながら、高温保存時の膨れの極めて少ないリチウムイオン二次電池 1 を実現。またさらに、直列接続による高電圧用途としてリチウムイオン二次電池 1 をユニット化した場合でも、高い放電容量と優れたサイクル特性とを発現できる利点がある。

【0103】

図 4 は、本発明による電気化学センサの好適な一実施形態の要部を示す模式断面図である。同図に示す作用極 100 は、バイオセンサや化学センサ（電気化学センサ）に用いられるものであり、開放端を有するホルダ 104 内に收容された基体 101 上に電極層 102（電極；修飾電極）を設けられており、その電極層 102 における開放端側の面が吸着膜 103 で被覆されて成っている。基体 101 は、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、金属アルミニウム等の金属板で構成されている。また、電極層 102 は、上述した導電性部材と、バインダー（結着剤）と、さらに必要に応じて導電助剤を含んでいる。またさらに、吸着膜 103 は、多孔性膜である。

【0104】

このような構成の作用極 100 を製造する方法の手順の一例について説明する。まず、上述した導電性部材に対してそれぞれ 10 質量％及び 3 質量％のスチレンーブタジエンゴム、並びに、カルボキシメチルセルロースを混合したスラリー状のバインダーを調整する。次に、このバインダーと導電性部材とを適宜の比率、例えば、バインダー：導電性部材＝90：10（質量比）で混練し、導電性部材を含む液状剤を得る。

【0105】

次いで、この液状剤を、例えば白金電極から成る基体 101 の一側に塗布した後、大気圧下で例えば 150℃及び 30 分間加熱乾燥させ、引き続き、真空下で例えば 200℃及び 1 時間乾燥させて電極層 102 用の被膜を被着させる。さらに、その被膜上に、例えばフェリシアン化カリウムを 50 mmol/L の濃度で含むリン酸緩衝液（pH≒7.4）を滴下して乾燥させることにより、フェリシアン化カリウムを被膜上に固定化してフェリシアン化カリウムで修飾された電極層 102 を形成する。

【0106】

これとは別に、多孔性ポリカーボネート膜の一側に例えば 500 U/ml のグルコースオキシターゼ（GOD）溶液を滴下し、それを乾燥させて GOD が吸着された吸着膜 103

10

20

30

40

50

を作製する。それから、この吸着膜 1 0 3 を、その G O D 吸着面が電極層 1 0 2 の修飾面と接触するように電極層 1 0 2 に圧着せしめて、基体 1 0 1、電極層 1 0 2、及び吸着膜 1 0 3 から成る積層体を得る。そして、その積層体を、吸着膜 1 0 3 が露出するようにホルダ 1 0 4 内に収納して作用極 1 0 0 を得る。

【0 1 0 7】

このように構成された作用極 1 0 0 を備える電気化学センサによれば、電極層 1 0 2 に用いられる導電性部材は、フラーレン類の前駆体成分を含む前述した残材料から成るので、電極層 1 0 2 の比表面積が、電極層に活性炭等を用いた場合に比して、しかも電極層にフラーレン類等を用いた場合に比べても、格段に増大される。よって、上述の製造例では、修飾物質であるフェリシアン化カリウムの付与量をこれまで以上に増やすことができ、電極層 1 0 2 の修飾密度を格段に向上できる。

【0 1 0 8】

また、電極層 1 0 2 を酸素原子や水素原子を含む他の官能基で修飾するような場合には、導電性部材がフラーレン類の前駆体成分を含む残材料から成り、よって黒鉛や活性炭等の炭素質材料に比して本来的に分子中の官能基が低減されるので、付与する官能基の量の制御を簡易ならしめることができる。したがって、これらにより、電気化学センサの感度、応答性、安定性ひいては精度を格段に向上でき、かかる電気化学センサを超高感度センシングへ適用することが十分に可能となる。

【0 1 0 9】

なお、本発明による導電性部材、それを有する電気素子、及びそれを備える回路系システム、並びにそれらの製造・形成方法は、上述した実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0 1 1 0】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0 1 1 1】

〈実施例 1〉

(1) 導電性部材の製造

ヘリウムガス又はアルゴンガスの供給系と高真空ポンプとが接続された略球形のチャンバに、棒状を成す二つの黒鉛電極を各一方端がチャンバ内部で対向するように設置し、チャンバを封止してからその内部を減圧する。この状態で黒鉛電極を予備加熱した後、チャンバ内にヘリウムガス又はアルゴンガスを充填する。その後、高圧直流電源に接続した黒鉛電極を軸回りに回転させながら高圧を印加し、電極間にアーク放電を起こさせる。所定時間アーク放電を行った後、チャンバの内壁に付着した‘すす’（回収スート；合成炭素質材料）を回収する。

【0 1 1 2】

こうして得られる回収スートとして、本荘ケミカル社製のフラーレン・スートを用い、以下の処理を行った。すなわち、トルエンを溶媒として、ソックスレー抽出法によりフラーレンを抽出した。それから、フラーレン残渣を回収し、1 5 0℃に加熱して乾燥させ、本発明における残材料としてのフラーレン残渣を得た。なお、混合液の抽出液には主としてフラーレン類が含まれており、フラーレン類の凝縮・精製用に別途回収した。

【0 1 1 3】

(2) フラーレン残渣の分析

参考に(1)の手順にしたがって得られたフラーレン残渣の各種分析を行った。まず、フラーレン残渣の粉末に内標準としてのシリコン結晶粉末を混合して測定サンプルを調製し、以下の条件でこの測定サンプルの X 線回折スペクトルを測定した。

【0 1 1 4】

・ X 線回折装置：マックスサイエンス社 M X P 1 8

・ X 線発生装置出力：1 8 k W

10

20

30

40

50

- ・ X線源：Cu-A線（1.54050 keV）
- ・ 管電圧：40.0 kV
- ・ 管電流：400.0 mA
- ・ サンプリグ幅：0.010 deg
- ・ 走査速度：4.000 deg/分
- ・ 発散スリット：1.00 deg
- ・ 散乱スリット：1.00 deg
- ・ 受光スリット：0.30 mm

【0115】

図5は、この測定サンプルに対して得られたX線回折スペクトルを示すグラフである。同図において、ピーク P_{s1} ～ P_{s3} は内標準として加えてシリコン結晶粉末に由来するものと同定された。また、ピーク P_g は黒鉛（グラファイト）に由来するものと同定された。この黒鉛は上記（1）で用いた黒鉛電極起源のものと推定される。さらに、 $2\theta < 約28^\circ$ の領域Rには、 $2\theta > 30^\circ$ の領域におけるバックグラウンドレベルを有意に上回る非ピーク形状を成すブロードな分布が、ピーク P_g に重畳して存在することが確認された。

10

【0116】

次に、フラーレン残渣の粉末サンプルをTEMにより観察した。図6は、そのフラーレン残渣粉末サンプルのTEM写真である。このTEM写真からも、フラーレン残渣は実質的に非晶質・無定形材料であることが確認された。また、図6のX線回折スペクトルにおけるピーク P_g が黒鉛電極を起源とするものであることが理解される。

20

【0117】

さらに、ろ液前のフラーレン類を含む回収スートの粉末サンプル、及びフラーレン残渣の粉末サンプル中の元素分析を以下の条件で実施した。また、分析結果を表1に示す。

- ・ 分析対象元素：酸素・水素
- ・ 分析装置：酸素・窒素分析装置（LECO社製；TC600）、水素分析装置（堀場製；EMGA621）
- ・ 検量線：▲1▼酸素用標準試料として日本アナリスト社製の001-106（酸素原子の濃度＝ 1090 ± 20 ppm、約0.8 g）、及び001-103（酸素原子の濃度＝ 172 ± 6 ppm、窒素原子の濃度＝ 58 ± 2 ppm、約1 g）を用いて酸素定量用の検量線を作成した。▲2▼水素標準試料としてALPHA社製のAR556（水素原子の濃度＝ 6.24 ± 0.6 ppm）を用いて水素定量用の検量線を作成した。
- ・ 前処理：測定に先立って、各粉末サンプルを130℃で1時間以上加熱処理した。

30

【0118】

【表1】

サンプル	番号	酸素 (O) 分析結果		水素 (H) 分析結果		モル比 O/H(—)
		質量 (g)	含有割合 (質量%)	質量 (g)	含有割合 (質量%)	
フラーレン 抽出前の 回収スート	1	0.0019	3.56	0.0022	0.162	1.15
	2	0.0016	3.61	0.0017	0.164	1.16
	3	0.0015	3.29	0.0017	0.148	1.17
	4	0.0011	3.51	—	—	—
	平均値	0.0015	3.49	0.0019	0.158	1.16
	分散	0.0008	0.32	0.0005	0.016	0.02
フラーレン 残渣	1	0.0051	10.7	0.0013	0.510	1.10
	2	0.0063	10.8	0.0011	0.477	1.20
	3	0.0064	10.7	0.0016	0.296	1.89
	平均値	0.0059	10.7	0.0013	0.428	1.32
	分散	0.0013	0.2	0.0005	0.214	0.79

【0119】

またさらに、フラーレン残渣からフラーレン類の抽出を試みたところ、約200ppmのフラーレン類が抽出された。これに対し、回収スートからのフラーレン類の抽出率は約7質量%であった。両者から抽出されたフラーレン類中の C_{60}/C_{70} 比を測定したところ、スートから抽出されたフラーレン類では C_{60}/C_{70} 比が5程度であったのに対し、フラーレン残渣から抽出されたフラーレン類では C_{60}/C_{70} 比が1程度であった。

【0120】

さらにまた、回収スートの粉末サンプル、及びフラーレン残渣の粉末サンプルのタップ密度を測定した結果、回収スートの粉末サンプルでは 0.035 g/cm^3 であったのに対し、フラーレン残渣の粉末サンプルでは 0.25 g/cm^3 であった。

【0121】

〈実施例2〉

(1) 電極の作製

実施例1で得た導電性部材と、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのPTFEを、導電性部材：アセチレンブラック：PTFE＝8：1：1（質量比）の割合で混練した後、それを加圧成形してシート化した。次いで、そのシートを直径15mmφの円形に打ち抜いて約40mgの電極を作製した。

【0122】

(2) 電気化学キャパシタ（測定セル）の製造

多孔質膜に電解液として濃度 1 mol/L の $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4/PC$ を減圧下で含浸させたセパレータを作製した。このセパレータを上記(1)で得た二つの電極間に挟み、さらにその両側に電極よりも大面積を有する電極支持板としてのアルミニウム板を接触させて配置し、外装体25を有しないことは図1に示す本発明の電気化学キャ

パシタ 20 と同等の構成の試験評価用測定セルを作製した。

【0123】

〈実施例 3〉

回収スート（合成炭素質材料）として、燃焼法を用いて得たフラーレン・スートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして残材料としてのフラーレン残渣を得て、これを導電性部材とした。この導電性部材を使用したこと以外は、実施例 2 と同様にして電気化学キャパシタ 20 と同等の構成の試験評価用測定セルを作製した。

【0124】

〈実施例 4〉

導電性部材として、合成炭素質材料である回収スートそのものを用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして電気化学キャパシタ 20 と同等の構成の試験評価用測定セルを作製した。

10

【0125】

〈実施例 5〉

比表面積が実施例 2 で用いた導電性部材の略半分の値を示すフラーレン残渣を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして電気化学キャパシタ 20 と同等の構成の試験評価用測定セルを作製した。

【0126】

〈比較例 1 ～ 5〉

導電性部材として、カーボンプラックである電気化学工業社製の HS-100、本荘ケミカル社製のマルチウォール・カーボンナノチューブ (MWCNT)、本荘ケミカル社製のシングルウォール・カーボンナノチューブ (SWCNT)、ペトカ社製のピッチ系活性炭、クラレ社製のフェノール系活性炭 BP20 をそれぞれ用いたこと（それぞれ比較例 1 ～ 5 とする。）以外は、実施例 2 と同様にして電気化学キャパシタ 20 と同等の構成の試験評価用測定セルを作製した。

20

【0127】

〈キャパシタ特性の評価〉

実施例 2 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5 で得た各測定セルについて、充放電を行ったときのキャパシタ特性を測定・評価した。なお、充放電は、作動温度を室温とし、1 mA の定電流で電極間電位を 1.5 ～ 2.5 V とする条件で行った。また、充放電中、金属バネを有する押圧手段で使用し、測定セルの電極支持板のうちカソード側の電極を支持するものを外部から一定の圧力で押圧し続けた。この際、電気的な接触抵抗が最小となるように、測定セルへの印加圧力を調節した。

30

【0128】

実施例 2 ～ 5 及び比較例 5（導電性部材がフェノール系活性炭 BP20 のもの）の各測定セルについて、質量容量（単位質量あたりの単極静電容量： F/g ）及び面積容量（単位（表）面積あたりの単極静電容量： mF/m^2 ）の測定・評価結果を表 2 に示す。これらの結果より、本発明による電気化学キャパシタである実施例の各測定セルは、従来のもののなかでも質量容量が比較的大きい（後述する図 7 参照）比較例 5 の 3 ～ 5 倍の面積容量を示すことが確認された。

40

【0129】

【表 2】

	質量容量 (F/g)	面積容量 (mF/m ²)
実施例 2	1 2 0	2 0 0
実施例 3	1 4 0	3 0 0
実施例 4	4 4	< 2 0 0
実施例 5	6 6	2 0 0
比較例 1	1 2 0	6 0

【 0 1 3 0 】

また、図 7 は、実施例 2 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5 の各測定セルにおける電極の比表面積に対する質量容量を示すグラフである。同図中、黒塗り丸印で表されたプロット点は、それぞれ実施例 2 ～ 5 (符号 J 1 ～ J 4) の結果を示し、白抜き丸印で表されたプロット点は比表面積が小さい順に比較例 1 ～ 5 の結果を示す。また、破線で表された直線 L 1 は、比較例 1 ～ 4 の各プロット点の目安線であり、同直線 L 2 は、比較例 1 ～ 3 及び 5 の各プロット点の目安線であり、ともに従来の電極を用いた電気化学キャパシタの比表面積と質量容量との相関例を示す。これらの結果より、本発明による電気化学キャパシタである実施例の各測定セルは、従来の導電性部材を有する電極の比表面積と質量容量との関係から予想される質量容量を上回るほどの高容量化を達成できることが判明した。

【 0 1 3 1 】

〈実施例 6〉

(1) 電極の作製

リチウムイオン二次電池の負極活物質として実施例 1 で得たフラーレン残渣から成る導電性部材に、バインダーとしての P V D F 及び導電助剤としてのアセチレンブラックを、活物質：バインダー：導電助剤＝85：10：5 (質量比) の割合となるように混合した。次いで、この混合物に N - メチルピロリドンを加えて混練することにより、塗料を調製した。

【 0 1 3 2 】

この塗料を、メタルマスク印刷法により 25 mm × 25 mm × 0.1 mm の銅箔上に平面寸法が 20 mm × 20 mm となるように塗布した後、空気中において 150℃ で 30 分間乾燥させた。更に引き続き、減圧 (高真空) 下、200℃ で 1 時間乾燥させて、乾燥塗膜を形成させた。次に、この塗膜が形成された領域がを中心としてその銅箔を 14 mm φ の円形状に打ち抜き、本発明による電極を得た。

【 0 1 3 3 】

(2) リチウムイオン二次電池 (測定セル) の製造

電池特性を測定・評価するために、上記 (1) で得た電極を有するリチウムイオン二次電池としての測定セルを組み立てた。図 8 は、その測定セルの構成を模式的に示す断面図である。測定セル 40 は、上壁蓋 41 が設置された上部容器 42 と下部容器 43 とが一体化された構造を有するものである。上壁蓋 41 と上部容器 42、及び、上部容器 42 と下部容器 43 は、それぞれ O リング R 1, R 2 を介して接続されており、これらにより測定セル 40 内が封止されている。また、上部容器 42 と下部容器 43 とは周縁部がネジ N, N で固定されている。さらに、測定セル 40 内には、上部容器 42 の底壁を貫通するように押付バネ B を有する加圧棒 44 が各容器 42, 43 と同軸状に設けられている。

【 0 1 3 4 】

また、加圧棒 44 の上端は上壁蓋 41 に下方から接合されており、その下端には電極抑え

板 4 5 が接合されている。その電極抑え板 4 5 と下部容器 4 3 内の底壁との間には、上記 (1) で得た電極に集電体が接合されて成る集電体付電極 4 6、電解液含浸セパレータ 4 7、及びリチウム箔から成る対極 4 8 で構成される積層体が設置されている。集電体付電極 4 6 は、作用極として機能する。また、電解液としては、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートの混合溶媒に LiPF_6 が 1 mol/L の濃度で溶解された溶液を用いた。

【0135】

〈比較例 6〉

負極活物質として球状人造黒鉛（大坂ガス社製；MCM B 10-28）を用いたこと以外は、実施例 6 と同様にして電極及び測定セルを作製した。

10

【0136】

〈電池特性の評価〉

実施例 5 及び比較例 6 で得た各測定セルについて、充放電を行ったときの電池特性を測定・評価した。なお、充放電は、速度論的影響を極力排除するために、電流密度を 0.25 mA/cm^2 とした低い値とし、充電は、作用極電位が Li 基準で 0 V となるまで実施する一方で、放電は、同電位が Li 基準で 3 V となるまで実施した。

【0137】

その結果、実施例 6 の測定セルについて測定された可逆容量が 585 mAh/g であったのに対し、比較例 6 の測定セルの可逆容量は 280 mAh/g であった。なお、ここでの可逆容量は、3 回目の充放電サイクルにおいて測定された放電容量を示す。これらの結果より、実施例 6 の測定セルは、比較例 6 に比して二倍強の可逆容量を実現できることが確認された。黒鉛の理論容量が 372 mAh/g であることを考慮しても、本発明の電極に使用される導電性部材は、理論容量を遥かに凌ぐ高容量負極活物質であることが判明した。

20

【0138】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の電極は、(a)～(c) 成分のうち少なくともいずれか一成分を含む導電性部材を主として含有することにより、これを用いた電気化学素子が、コンパクト化を図りつつ、従来の傾向からの予測を上回る高容量化、高感度化といった性能の向上を実現できる。また、本発明の電極を備える電気化学キャパシタ及び二次電池は、その容量を格段に向上させることができ、本発明による電気化学センサは、超高感度センシングを実現できる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による電気化学キャパシタの好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図 2】本発明によるリチウムイオン二次電池の好適な一実施形態の構成を示す模式断面図である。

【図 3】本発明によるリチウムイオン二次電池の他の実施形態の構成を模式的に示す斜視図である。

【図 4】本発明による電気化学センサの好適な一実施形態の要部を示す模式断面図である。

40

【図 5】X 線回折スペクトルの測定に供した測定サンプルに対して得られた X 線回折スペクトルを示すグラフである。

【図 6】フラーレン残渣粉末サンプルの TEM 写真である。

【図 7】実施例 2～5 及び比較例 1～5 の各測定セルにおける電極の比表面積に対する質量容量を示すグラフである。

【図 8】実施例 6 の測定セルの構成を模式的に示す断面図である。

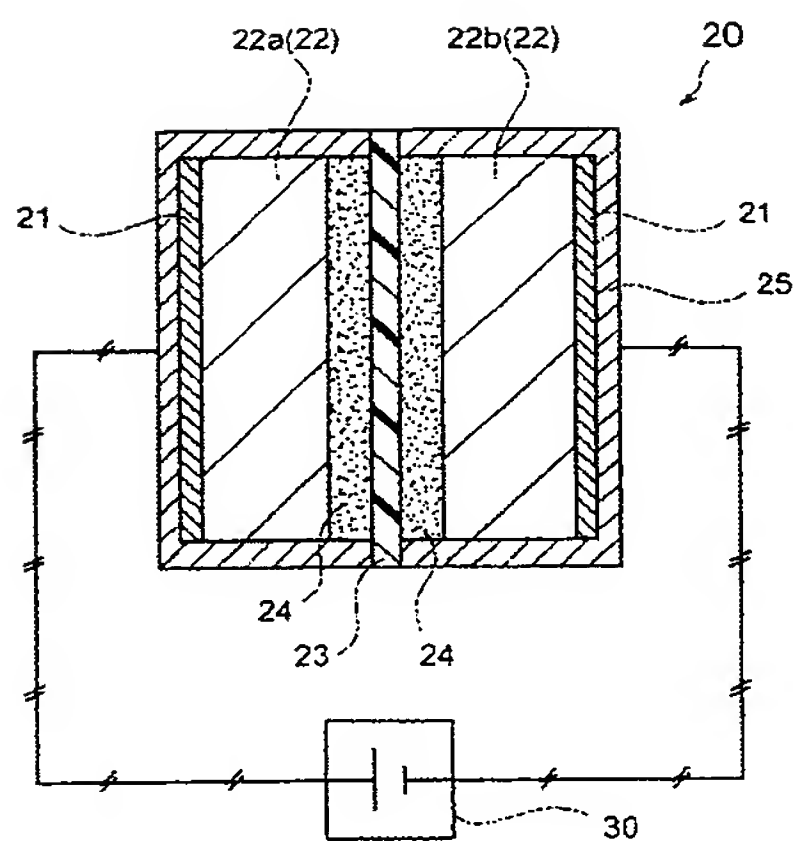
【符号の説明】

1…リチウムイオン二次電池（電気化学素子）、2, 25…外装体、3…正極、4…負極、5…正極集電体、6…負極集電体、7, 23…セパレータ、8…電解質、9…正極端子、10…負極端子、11…金属片、14…導電体層、20…電気化学キャパシタ（電気化

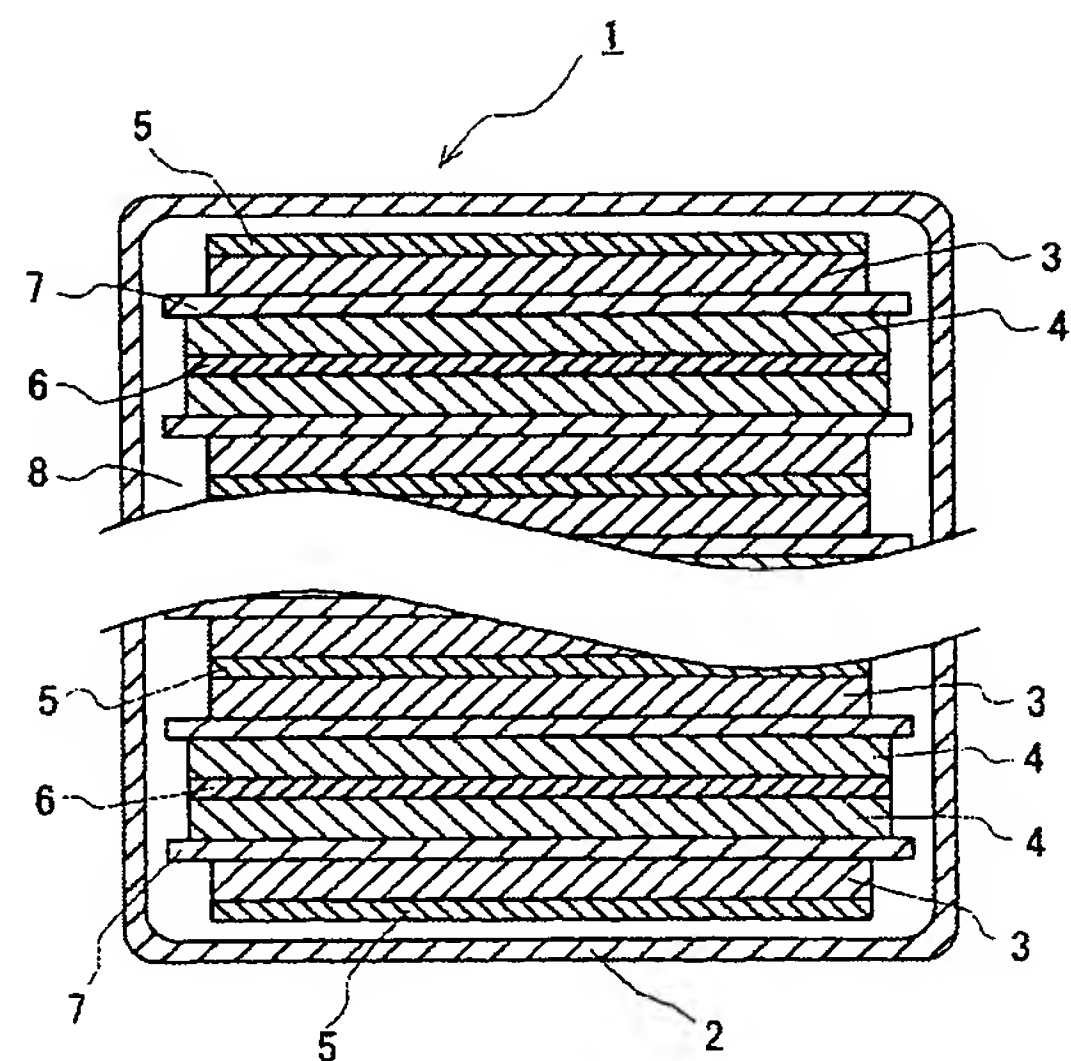
50

学素子)、21…電極支持板、22a、22b…電極(第1の電極)、22…電極対、24…電解質、30…電源、40…測定セル、41…上壁蓋、42…上部容器、43…下部容器、44…加圧棒、45…電極抑え板、46…集電体付電極、47…電解液含浸セパレータ、48…対極、100…作用極、101…基体、102…電極層(修飾電極)、103…吸着膜、104…ホルダ、B…押付バネ、N…ネジ、R…領域、R1、R2…リング。

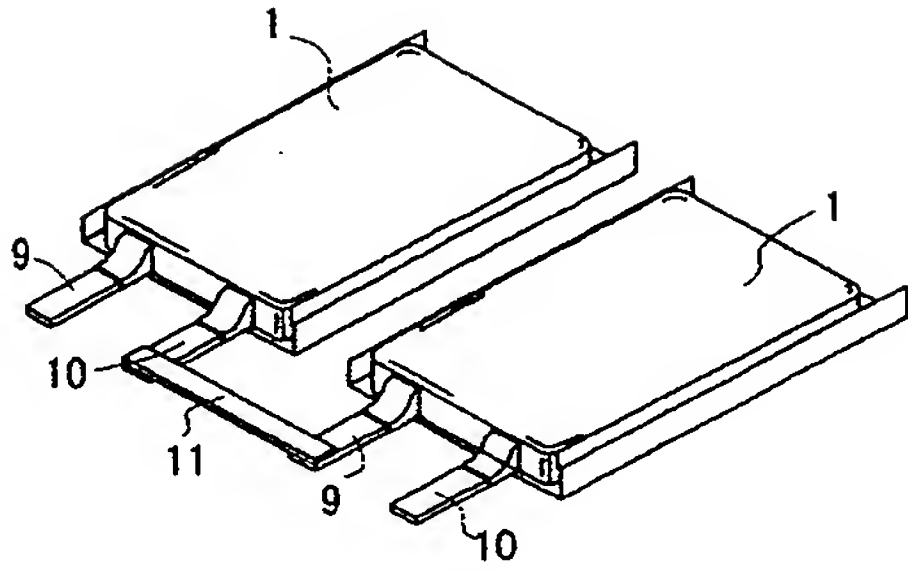
【図1】



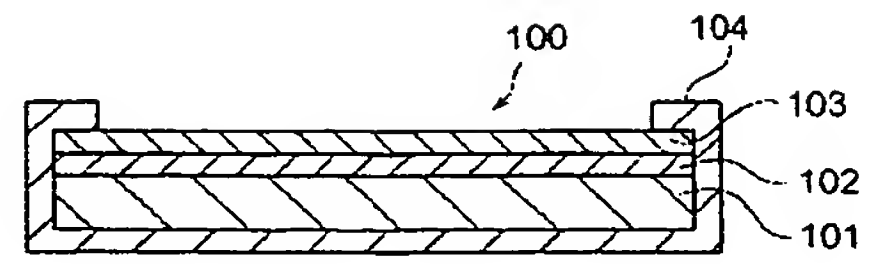
【図2】



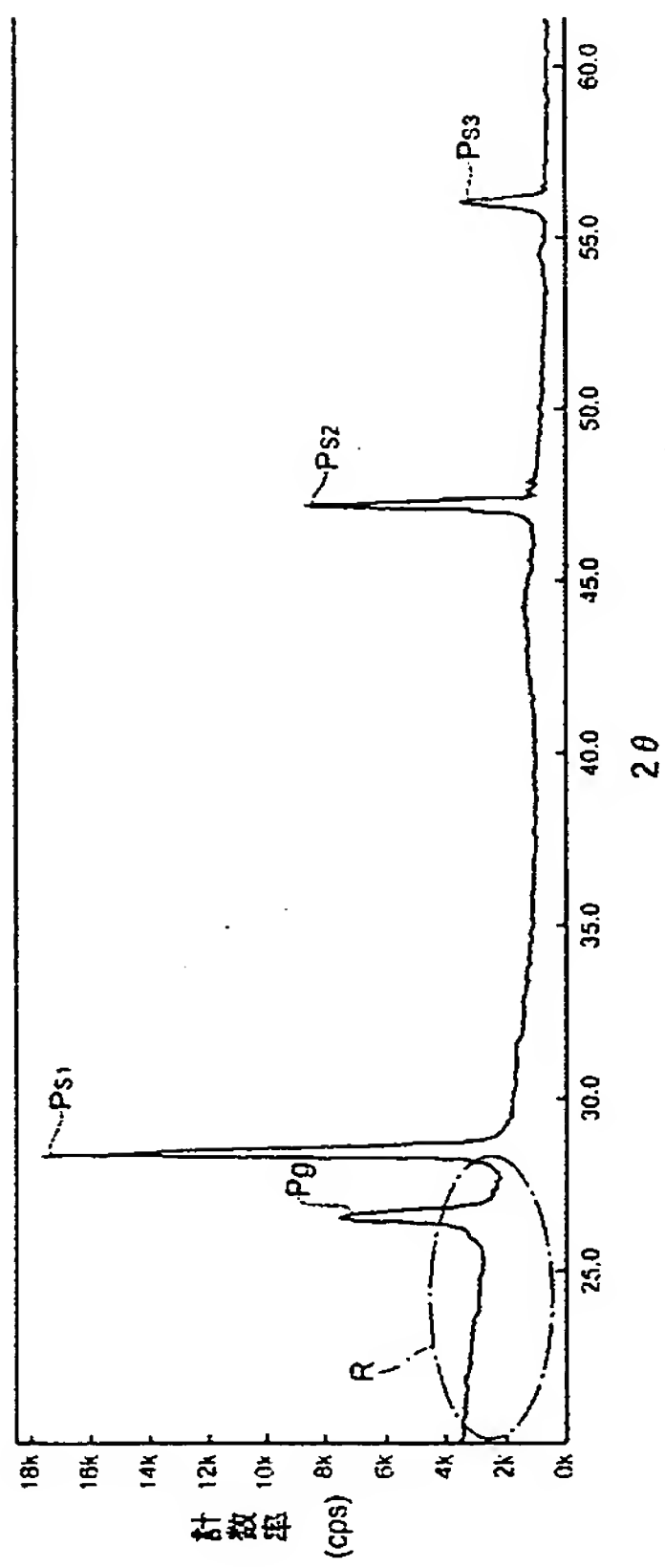
【図3】



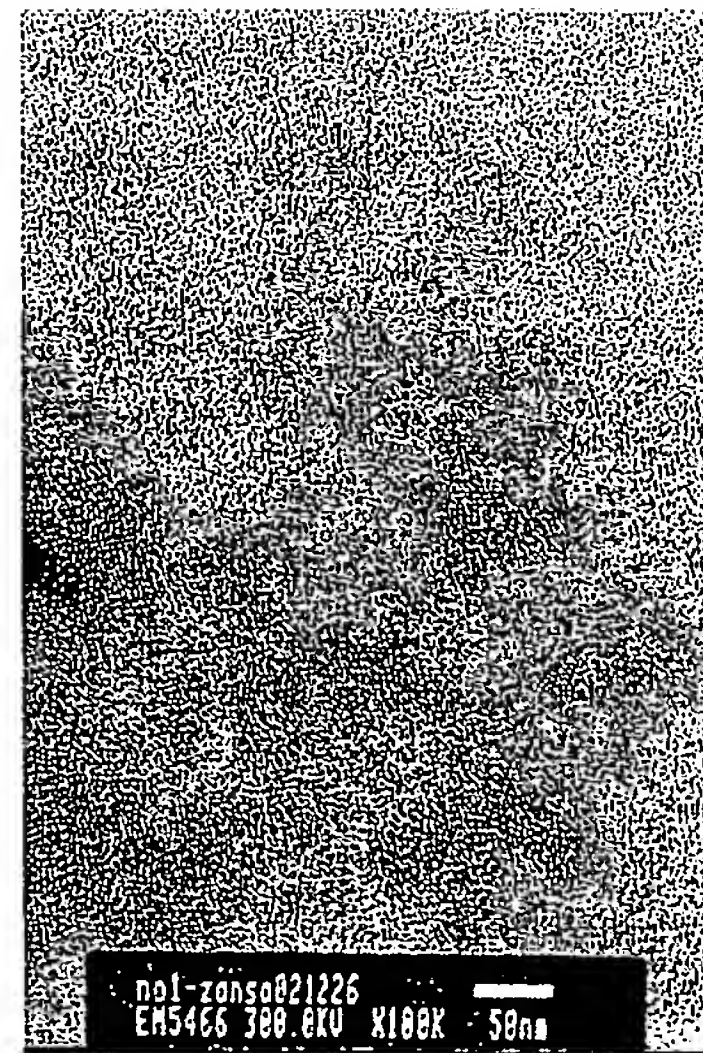
【図4】



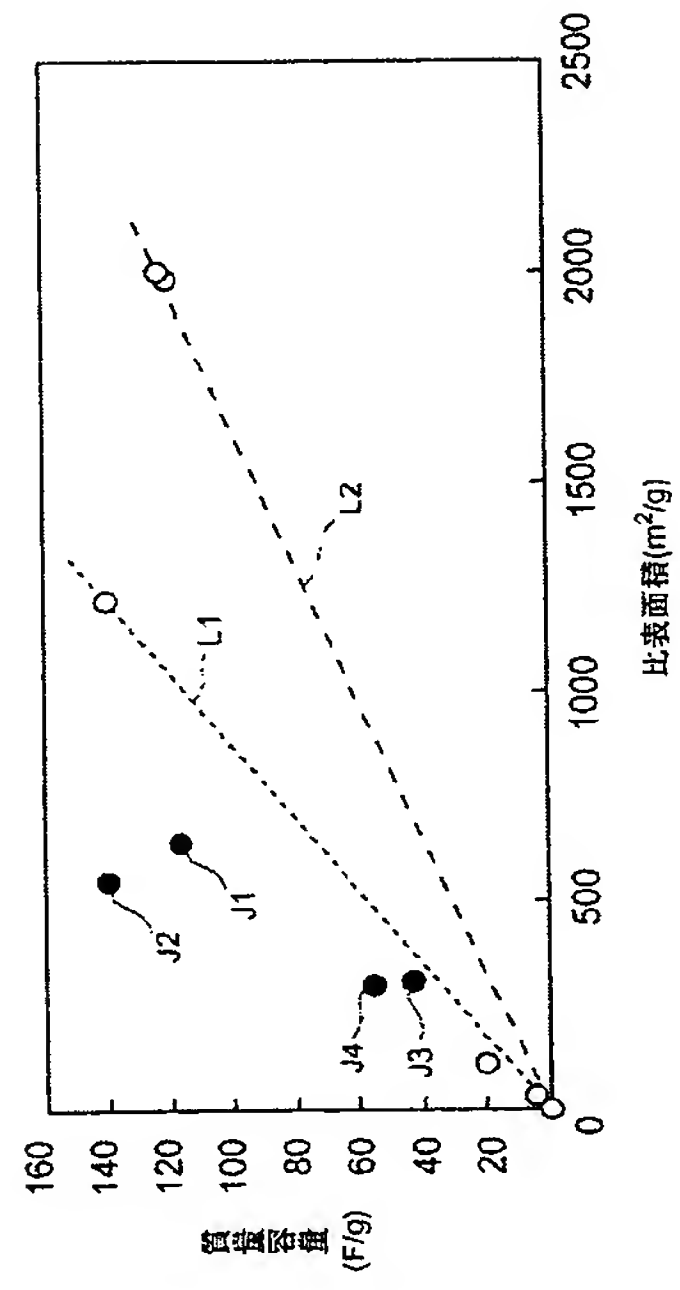
【図5】



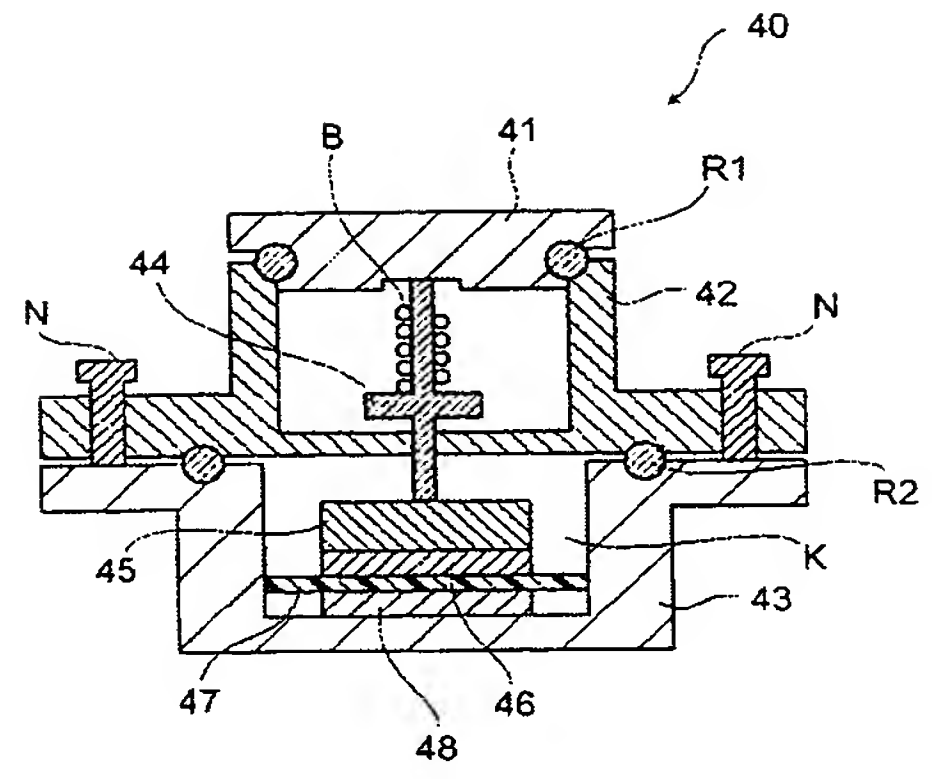
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/02

G 0 1 N 27/30

Z

H 0 1 M 4/58

H 0 1 G 9/00

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 4/02

D

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 10/40

Z

(72) 発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

Fターム(参考) 2G060 AA09 AC07 AD03 AE40 AF10 AG11 AG15 HA01 HD03 HE01

JA06 JA07 KA05 KA09

4G146 AA08 AD23 BA03 BA04 BC03 BC17

5H029 AJ03 AL06 AM03 AM05 AM07 CJ02 DJ16 HJ01 HJ13

5H050 AA08 BA17 CB07 FA17 GA02 GA28 HA01 HA13

THIS PAGE BLANK (USPTO)